

基于合成方法学研究的有机化学实验教学改革与实践 ——以苯甲酸乙酯制备为例

陈 淼[#] 陈永嘉[#] 丁尔东[#] 戴畅航[#] 房 璠[#] 高凯旻[#] 霍佳彤[#]
江晓宇[#] 江子渊[#] 李 阳[#] 李智豪[#] 李隗星月[#] 刘子琛[#] 汤天化[#]
王 昶[#] 张澍堃[#] 郑辛平[#] 宗家睿[#] 刘 硕 李玉新 韩 杰^{*}

(南开大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心, 天津 300071)

摘要: 以苯甲酸乙酯的制备实验为例, 将合成方法学研究引入有机化学实验教学。采取抽签方式确定每个学生的实验内容, 通过考查加热方式(电热套或微波辐射加热)、溶剂(甲苯或环己烷)以及反应时间对实验结果的影响, 使学生了解科学研究的方法, 并通过文献查阅及实验结果分析讨论等教学实践环节提高学生的创新思维和科研能力。

关键词: 合成方法学; 创新能力; 教学改革

中图分类号: G64; O6-33

Teaching Reform and Practice of Organic Chemistry Laboratory Course Based on “Synthetic Methodology”: Taking Preparation of Ethyl Benzoate as an Example

CHEN Miao[#] CHEN Yong-Jia[#] DING Er-Dong[#] DAI Chang-Hang[#] FANG Fan[#]
GAO Kai-Min[#] HUO Jia-Tong[#] JIANG Xiao-Yu[#] JIANG Zi-Yuan[#] LI Yang[#] LI Zhi-Hao[#]
LI Wei-Xingyue[#] LIU Zi-Chen[#] TANG Tian-Hua[#] WANG Chang[#] ZHANG Shu-Kun[#]
ZHENG Xin-Ping[#] ZONG Jia-Rui[#] LIU Shuo LI Yu-Xin HAN Jie^{*}

(National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: Synthetic methodology has been introduced to organic chemistry laboratory course by taking the preparation of ethyl benzoate as an example. The experiments for each student were carried out by drawing lots, and the reaction conditions such as heating sources (electricity or microwave power), solvents (toluene or cyclohexane) and reaction time were investigated by the undergraduate students. Additionally, the critical review of chemical literatures was added into the teaching and the experiment results were discussed in order to improve the innovative thinking and scientific research ability of the undergraduate students.

Key Words: Synthetic methodology; Innovative ability; Teaching reform

有机合成方法学是研究有机新反应和探索最佳有机反应条件的基本手段, 是理解有机反应机理及

*通讯作者, Email: hanjie@nankai.edu.cn

[#]2015级化学伯苓试验班本科生, 排名按姓氏拼音顺序

基金资助: 2017年度教育部“基础学科拔尖学生培养试验计划”研究课题(20170109); 南开大学2015年教学改革项目

规律的重要途径,也是有机化学领域的重要研究方向之一。影响有机反应的主要因素包括反应时间、反应温度、反应物物质的量比例、催化剂以及加热方式等反应条件,采用改变一种反应条件而其他条件不变的方法(有时还需考查不同因素之间的协同关系),通过一系列实验得到最佳反应条件是有机合成方法学研究的主要内容。依据不同的教学条件,对于一些综合性强的有机合成实验内容重新设计,将有机合成方法学理念融入有机化学实验教学,在教学实践中考查不同反应条件对实验结果的影响,可使学生了解科学研究的方法,有利于培养他们的学习兴趣,提高科研和创新思维能力。

苯甲酸乙酯通常采用苯甲酸和乙醇在浓硫酸催化下制备,是化学类各专业有机化学实验开设的基本实验之一。在教学研究方面,苯甲酸乙酯制备实验主要考查加热方式与带水剂对实验结果的影响^[1-4]、改进实验装置^[5]及气相色谱法在实验中的应用等方面^[6]。在教学模式方面,普遍采用传统的有机化学实验教学模式,即教师按照实验教材讲解苯甲酸乙酯制备的实验目的、实验原理、操作步骤及注意事项等内容;学生则按照教材实验步骤完成实验,每个学生的实验内容完全一样,实验报告内容极其相似;教师则依据学生实验操作及报告等情况评定实验分数。这种传统的实验教学模式能够培养学生的基本操作技能,但不利于提高学生的科研思维能力。改进实验内容、创新教学方法,从而培养学生的科研兴趣,提高科研能力,是目前有机化学实验教学改革的重要研究内容^[7-10]。为此,本文以苯甲酸乙酯制备为例,将有机合成方法学研究引入教学实践,采取抽签方式确定每个学生的实验内容。通过学生实验考查微波加热及电热套方式、反应溶剂及时间对结果的影响,并从文献查阅、实验内容及结果分析等方面对有机化学实验教学模式进行了改革。

1 实验步骤

在100 mL三口烧瓶中依次加入6.1 g苯甲酸、20 mL无水乙醇、25 mL甲苯或环己烷,摇匀后加入2 mL浓硫酸,放入搅拌磁子,安装分水器,从分水器上端小心加水至分水器支管处然后放去2.0 mL,分水器上端安装回流冷凝管。采用84-3型磁力加热搅拌器(鄞城华鲁电热仪器有限公司)为加热源,设置电加热套电压110 V(加热功率为250 W),加热20–120 min。将反应液倒入盛有60 mL冷水的烧杯中,分批加入碳酸钠粉末,至无二氧化碳气体产生,pH试纸检测呈中性。将所得溶液转移至分液漏斗中,分出有机相,用15 mL乙醚萃取水层。合并有机相,用无水硫酸镁干燥。安装蒸馏装置,依次蒸出乙醚、乙醇、甲苯或环己烷后,将直形水冷凝管换成空气冷凝管,蒸馏收集210–213 °C的馏分。称量,计算收率。

将上述实验电热套改为MAS-II Plus常压微波合成/萃取反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司),设置反应温度100 °C,微波功率250 W,其他反应条件不变,考查微波加热对反应的影响。

2 结果与讨论

2.1 教学实践

结合有机合成方法学理念及实验室仪器条件,我们对苯甲酸乙酯的制备实验教学内容进行了重新设计。将微波加热引入实验,调整反应时间为20–120 min,反应溶剂为甲苯或环己烷,采用有机合成方法学研究加热方式、反应时间及反应溶剂对收率的影响。以2015级化学伯苓试验班为试点,进行了教学实践。具体教学模式如下。

(1)在实验预习环节,要求学生课前通过文献查阅了解微波反应在有机合成方面的应用,并在上课时提交相关文献资料。全班19个学生提交了27篇文献(其中有2篇文献相同),包括19篇英文文献,8篇中文文献。这些文献资料内容丰富,既有*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Edit.*、*J. Org. Chem.*、*Organometallics*、*J. Comb. Chem.*、*Adv. Synth. Catal.*、*Ind. Eng. Chem. Res.*等杂志上发表的最新研究论文,也有*Chem. Rev.*、*Chem. Soc. Rev.*上发表的综述文章,还有《大学化学》及《化学教

育》杂志发表的教学论文。在文献查阅过程中, 学生表现出很强的主动学习积极性, 具有良好的文献查阅能力。增加文献查阅环节, 不仅使学生了解了实验相关内容, 也开阔了视野, 拓展了知识面。

(2) 在实验内容方面, 教师按照加热方式、反应时间及溶剂的不同, 设计了不同的实验内容, 采用两次课(每次半天)的方式。第一次课, 采用抽签方式随机确定每个学生的实验内容, 第二次课, 每个学生改变加热方式, 即由微波加热改成电热套, 或由电热套加热改成微波加热, 其他实验条件如反应时间及溶剂不变。同传统的教学模式相比, “合成方法学研究型” 实验教学模式的特点在于每个学生预先均不知道实验内容和结果, 需要通过实验数据得出结论, 实验具有探索性, 能够提高学生的兴趣。更为重要的是, 能够增加学生的实验操作机会, 每个学生至少完成2次实验, 反应时间为20 min或40 min的学生, 甚至可以完成5次不同反应条件的实验。该教学模式将有机合成方法学研究直接用于教学实践, 有利于培养学生的创新思维能力及科研方法。

(3) 在实验结果分析方面, 传统的实验教学模式一般缺少这一环节, 也可以认为该环节没有必要, 因为所有学生的实验内容相同, 实验结果也相似, 只需要和实验教材的收率进行比较即可。而本文的研究型新教学模式, 每个学生的结果互相不同, 甚至每个学生不同反应条件的实验结果也不同, 有必要对所有实验结果进行分析讨论。为此, 在每次实验结束后, 教师将所有实验数据总结发给所有学生, 实行数据共享, 让学生根据实验数据得出加热方式、反应时间及溶剂对收率影响的结论。

反应时间、加热方式及反应溶剂对产率的影响结果如表1所示, 这些数据均为学生实验数据。

表1 反应条件对苯甲酸乙酯产率(y)的影响

序号	t/min	溶剂	$y_{\text{电加热}}/\%$	$y_{\text{微波}}/\%$	$y_{\text{微波}}/y_{\text{电加热}}$
1	20	甲苯	28.1	33.6	1.20
2	40	甲苯	39.4	54.6	1.38
3	60	甲苯	53.1	57.1	1.07
4	80	甲苯	55.8	60.1	1.08
5	100	甲苯	56.4	60.5	1.07
6	120	甲苯	62.7	71.1	1.13
7	40	环己烷	26.0	32.5	1.25
8	80	环己烷	50.6	57.2	1.13
9	120	环己烷	53.6	61.0	1.14

从表1可知, 在不同溶剂及相同时间条件下, 采用微波辐射加热方式的收率均高于相应的电热套加热方式的收率, 且反应时间较短时, 二者差别较大; 随着时间延长, 二者的差别逐渐缩小, 反应时间为40 min时, 微波作用优势最明显。这可能是因为微波加热是一种内加热, 能够对极性有机物选择加热, 加热均匀、无温度梯度、无滞后效应、降低反应活化能, 因而增加分子碰撞几率, 加快反应速率。需要指出的是, 对于苯甲酸乙酯的制备, 微波加热确实比电加热方法加热快, 收率高, 但二者的比值在1.38–1.07之间, 微波作用优势不突出, 说明微波加热对于不同的有机反应影响不同^[11]。在实验过程中, 我们发现在相同功率条件下, 微波辐射通常只需2–3 min即可加热反应液沸腾, 而电热套加热则平均需要7–8 min。这可能是反应时间较短时微波加热优势更明显的原因。

我们考查了时间为20–120 min对反应收率的影响, 考虑到实际教学学时要求, 没有考查更长的反应时间。在不同的加热方式及反应条件下, 随着反应时间的延长, 收率逐渐提高, 但反应时间在100 min以上时, 收率提高趋势变小。这是因为反应时间达到100 min时, 反应体系已基本达到平衡, 延长反应时间对收率的影响减小。

在相同反应条件下, 采用甲苯作溶剂的反应收率高于相应的环己烷作溶剂的反应。这可从两种溶剂分别与乙醇和水形成三元共沸物的组成进行解释。环己烷-乙醇-水三元共沸物的沸点为62.1 °C, 含

环己烷 75.5%、乙醇 19.7%、水 4.8%；而甲苯-乙醇-水三元共沸物的沸点为 74.4 °C，含甲苯 51%、乙醇 37%、水 12%^[12,13]。分析以上两组数据可知，甲苯作为溶剂形成共沸物的沸点高有利于提高反应速率；另一方面，甲苯作为溶剂，所形成的共沸物的含水量高于相应的环己烷所形成的共沸物的含水量，也有利于反应向产物方向进行，从而提高收率。

尽管我们开展教学实践的对象为化学伯苓试验班，采用小班教学模式，学生整体素质较高，但个人实验能力也有差异，会对实验结果产生影响。为消除个人差异对实验结果的影响，我们采取增加实验机会的方法，要求出现失误的学生重做实验。此外，还根据实验结果及时调整学生的实验条件。这样每个实验条件至少有 4 组数据，甚至多达 6 组数据。任课教师把所有数据整理后发给所有学生，实行数据共享，并通过教学讨论环节对所有数据进行分析总结，启发学生思考并对实验结果进行合理解释。

2.2 学生意见反馈

为考查“合成方法学研究型”实验教学效果，我们在实验报告中，要求学生结合自己的实验情况，自愿表达对这种教学模式的体会。了解学生的真实想法有助于了解实际教学效果，也有利于进一步改进教学方法。这些反馈意见均为学生的真实想法，未进行任何修改。现将这些反馈意见收集如下。

学生 A：通过完成多个条件的实验，我们可以进行比对分析，对更加详尽地了解反应很有帮助。同时，结果与分析使我们能更自由地讨论想要讨论的内容，不用囿于课本思考题的思路，而且，对一些问题的的好奇会驱使我们去探究，自己的思辨能力也能提高。

学生 B：相比于传统模式，我确实得到了更多的锻炼机会，也需要自己思考更多。同时，更容易发现自身的不足。不过，这种模式若想取代传统模式，恐怕还得从课时、课程量、评价机制等多方面进行优化。

学生 C：相较于以往的模式，我更喜欢如苯甲酸乙酯制备的这种实验模式。两个或多个不同反应条件增加了实验的多样性，由同一个人完成更加方便进行对照和比较。对于我来说，有实验失败的经历，也能在下次重复尝试并总结经验，且综合全体能够得到较之以往更为完整和有规律的数据。且实验机会和练手的机会变多。查阅文献有助于我们加深对实验内容的理解，并能通过文献内容激发一些思考，在相互交流中也能得到收获。而且结果分析讨论时对实验内容的总结和回顾，不只是分析结果，更有利于发现问题，总结经验，并能在重复实验中进行改进。

学生 D：在基础化学实验教学中，有些实验的方法比较陈旧，反应时间长，花在等待的时间长，导致学生的实验兴趣不高。本次课程模式改革既保留了实验完整性，保留了合成-分离纯化-鉴定-性质研究一体化的训练模式，又引入了新的教学模式：每人被指派不同的任务，使得实验内容新颖各异，充满趣味性，同时不同的内容会减少同学们彼此间互相借鉴的机会，促进个人实验能力的提升。该教学模式与科研实战高度类似，既训练我们的基本技能，又给实验教学注入新活力。

学生 E：这几次由于每个人的实验条件不同，结果未知，过程中也遇到了一些以前没有遇到过的问题，确实能够让我体会到探究实验的过程和其中的乐趣。而美中不足的是，由于微波反应器不足以满足所有做微波反应的同学同时进行实验，实验在规划安排上并不是完全令人满意，希望以后这样的实验安排能够考虑更周全。

学生 F：这样的教学方式非常有益。大家一起从前期查阅文献到分配任务、进行试验、分析讨论，整个过程充满了探索未知的趣味。对于微波反应和普通反应到底有什么区别，两者的优势又各在哪里，我们之前只能通过文献了解，经过这次实验，大家对此有了更加深刻的体会。“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”，实践的过程一是加深纸面上的了解，二来或许可以得到纸面上没有的收获。这种探究性实验可以提高我们分析问题、总结归纳的能力。

学生 G：本次实验可谓一波三折，经历了不少挫折，最终也得到了相对满意的实验结果。然而对

我而言, 实验结果其实并不是最重要的, 更重要的是在实验中养成了勤记录实验现象、勤思考、勤查文献的好习惯。

学生H: 这样的实验教学模式, 在增加实验操作练习的基础上, 让学生能够更加深入地认识反应条件对收率的影响, 自己亲自动手做出的实验结果使人印象更加深刻。实验机会的增加使学生在实验过程中发现更多的问题, 从而提高学生解决问题的能力和应对不同情况的能力。同时, 每个人的实验条件都是不同的, 这也有助于加强同学们的探索精神。实验后的分析和讨论也能够让我们了解到别人实验中出现的问题和启示。总之, 这种教学模式可以让同学们在实验中学到更多的东西, 对实验有更加深入的理解。由于每个人实验操作上有一定的个体差异, 数据之间的平行性不易保证, 只能在大体上看出实验条件对反应的影响趋势。

学生I: 对比通常的有机实验, 我认为该教学模式的优点在于, 除了能极大地锻炼学生的实验操作能力, 还能够给予学生更多的机会进行课后讨论分析。因为不同于课本设计的实验, 该教学实验尚未被完全探索。所以学生在无法从书本上获得直接的结论时, 会对自己实验的产率在不在正常的范围之内、其他人的结果如何产生好奇心, 并自发地和其他同学进行讨论分析。在这之中我们能感受到一些科研工作的状态。

从学生的反馈意见可知, 学生对于“合成方法学研究型”实验教学模式非常有兴趣, 表现出很高的积极性, 通过实验收获很大, 尤其在科研方法、创新思维能力、文献查阅、实验结果分析等方面都得到很好的训练和提高, 说明有机合成方法引入有机化学实验教学具有良好的教学效果。但作为一种新的教学模式, “合成方法学研究型”实验教学模式还有一些需要改进的地方, 正如一些学生在反馈意见中提到的, 这种教学模式安排及评价机制等方面还不够合理, 需要进一步完善, 这也是我们今后教学工作的努力方向。

3 结 语

将合成方法学研究运用于有机化学实验课教学, 从实验预习、文献查阅、实验内容及结果与讨论等方面对有机化学实验教学模式进行了改革。同传统教学模式相比, 基于合成方法学研究的实验教学模式能够增加学生的主动参与性, 激发学习兴趣, 提高创新能力和综合素质, 也有利于教师对学生综合能力的全面考核, 可作为传统教学模式的补充, 在有机化学实验中综合性较强的合成实验开展教学实践。

参 考 文 献

- [1] 蔡双莲, 江国防, 郭栋才, 汪秋安, 陈 云. 化学教育, **2014**, 35 (6), 35.
- [2] 汪云松, 李霁良, 何严萍, 韦 琨, 杨亚滨, 王金宝, 曹秋娥, 刘世熙, 杨靖华. 大学化学, **2010**, 25 (2), 36.
- [3] 朱 方, 陈建梅, 顾 浩. 化学世界, **2011**, 52 (9), 516.
- [4] 柴 文, 史袁红, 徐群伟, 陈 静, 李 鹏, 倪沈娟. 化学试剂, **2009**, 31 (7), 558.
- [5] 孙 林, 徐胜广, 刘春萍. 大学化学, **2013**, 28 (3), 52.
- [6] 郭巧霞, 徐 佳, 任申勇, 王 晓, 俞 欣, 袁桂梅, 张 民. 化学教育, **2015**, 36 (14), 24.
- [7] 韩 杰. 化学教育, **2016**, 37 (16), 24.
- [8] 张树永, 张剑荣, 陈六平. 大学化学, **2016**, 31 (9), 1.
- [9] 刘 硕, 翟玉平, 韩 杰. 大学化学, **2016**, 31 (11), 67.
- [10] Weaver, M. G.; Samoshin, A. V.; Lewis, R. B.; Gainer, M. J. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 847.
- [11] de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, Á.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (2), 164.
- [12] 王秋长, 赵鸿喜, 张守民, 李一峻. 基础化学实验. 第1版. 北京: 科学出版社, 2003.
- [13] 吴美芳, 李 琳. 有机化学实验. 第1版. 北京: 科学出版社, 2013.